

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-217329

(43)Date of publication of application : 30.08.1990

(51)Int.Cl.

C03B 37/014  
G02B 6/00

(21)Application number : 01-038340

(22)Date of filing : 20.02.1989

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

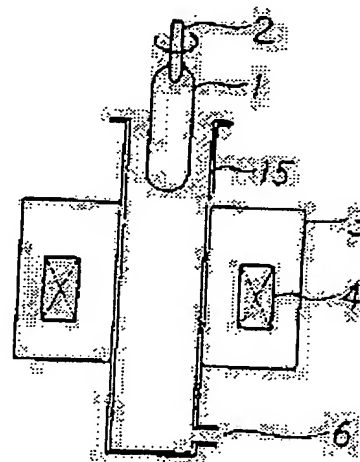
(72)Inventor : OGA YUICHI  
ISHIKAWA SHINJI  
KANAMORI HIROO  
YOKOTA HIROSHI  
KYODO TSUNEHISA

## (54) PRODUCTION OF GLASS PREFORM FOR OPTICAL GLASS FIBER

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To prolong longevity of a furnace core tube and enable high quality of a preform by subjecting a fine glass particulate substance dehydrated in a quartz furnace core tube to fluorinating treatment in a furnace core tube of an SiC substrate in a process for subjecting an SiO<sub>2</sub>-based fine glass particulate substance to the fluorinating treatment and producing a preform.

**CONSTITUTION:** A cellular glass preform 1 is preheated and dehydrated at about  $\leq 1100^{\circ}\text{C}$  in an atmosphere containing a dehydrating agent, such as Cl<sub>2</sub> gas, in a quartz furnace core tube. A gas (He, SiF<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, etc.) is then introduced from an introduction port 6 into a furnace core tube 15 of high-purity carbon or SiC, internally mounted in an electric furnace 3 and coated with SiC. the preform 1 is subsequently heated in the gas atmosphere at about  $1200\text{--}1400^{\circ}\text{C}$  to carry out fluorinating treatment. The preform 1 is then heated at about  $1500\text{--}1650^{\circ}\text{C}$  in an He atmosphere to carry out transparentizing. The longevity of the quartz furnace core tube and furnace core tube, such as the SiC, is prolonged to provide a high-quality preform.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>C 03 B 37/014  
G 02 B 6/00

識別記号

3 5 6 Z  
A

庁内整理番号

8821-4G  
7036-2H

⑭ 公開 平成2年(1990)8月30日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 光ファイバ用ガラス母材の製造方法

⑯ 特 願 平1-38340

⑰ 出 願 平1(1989)2月20日

⑱ 発 明 者 大 賀 裕 一 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内

⑲ 発 明 者 石 川 真 二 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内

⑲ 発 明 者 金 森 弘 雄 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内

⑲ 発 明 者 横 田 弘 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内

⑳ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

㉑ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外3名

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光ファイバ用ガラス母材の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(i)  $\text{SiO}_2$ を主成分とするガラス微粒子体を非系系ガスを含むガス雰囲気中にて加熱する非系系添加処理により非系系を含んだ光ファイバ用母材とする方法において、上記ガラス微粒子体を予め石英炉心管中で脱水し、しかる後に該ガラス微粒子体をSiCをコーティングした高純度カーボン炉心管又は高純度SiC炉心管中で非系系添加処理することを特徴とする光ファイバ用ガラス母材の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は光ファイバ用ガラス母材の製造方法に関し、詳しくは多孔質ガラス体を高温炉中にて非系系添加を行なう際に該高温炉の炉心管の劣化や消耗を防止できて高品質な光ファイバ用ガラス母材を得る製造方法に関するものである。

(従来の技術)

光ファイバ用ガラス母材を製造するための高温炉の炉心管材料としては、従来石英が用いられており、例えば特開昭57-17433号公報に提案される構成は第2図の如くである。第2図中1はガラス微粒子体(以下、多孔質母材とも称する)で、回転及び上下動可能な軸2に取りつけられている。3は電気炉、4はカーボン等の発熱体、25は炉3内に内装された石英製の炉心管、8はガス供給口であって、石英炉心管25内に例えば $\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、非系系ガス等のガスを供給する。このように構成された高温炉で多孔質母材1を加熱して、非系系添加・脱水・透明化を行うと、不純物による吸収がなく、またOH基吸収の実質的にない光ファイバ用ガラス母材が得られる。

(発明が解決しようとする課題)

上記の方法の問題点は、高温で使用するため、石英炉心管の寿命が短いことである。以下、この点を説明する。石英を1200℃以上に加熱したときに、「失透」という現象が起きることが知ら

FP04-0272-
00000-XX
04.9.14
SEARCH REPORT

れている。失透とは、ガラス状態であった石英が結晶状態（クリストバライト）となることで、失透が起きると石英炉心管は白く、もろくなる。さらに、失透した炉心管を300℃以下に冷却すると、クリストバライト層に亀裂が入り、炉心管が割れてしまう。炉心管の失透による破損を防ぐためには、常に300℃以上に炉心管を保持する必要があるが、このことは設備を維持していく上で、更にはコストの上で困難である。以上の理由から石英炉心管の寿命は制限を受け、光ファイバ用ガラス母材の価格低減の妨げとなっている。

更に、石英炉心管を使用して非素添加処理する場合、非素によって石英がエッチングされ、炉心管の石英中の不純物が多孔質母材に混入し、高品質の光ファイバ用ガラス母材が得られないという問題があった。

これに対し、石英以外の材質の炉心管も使用されているが、高温炉の耐熱炉心管として高純度カーボン製の炉心管を使用すると、400℃以上で酸化消耗が起こり、母材取り出し時に大気への混入

を避けるための予備室が必要となり、大がかりな装置となってしまう。更に、多孔質母材中の水分（吸着水や結晶水等）、酸素によって、カーボンが酸化消耗するという問題もあった。耐酸化性を目的としたSiC製の炉心管があるが、脱水処理等に用いるC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスにより変色、消耗劣化するという問題があった。

本発明の目的は、このような従来法による価格低減の妨げを取り除くこと、すなわち炉心管の寿命を延長でき、しかも従来法と同程度の高品質の光ファイバ用ガラス母材を製造できる方法を提供することにある。

（課題を解決するための手段）

本発明はSiO<sub>2</sub>を主成分とするガラス微粒子体を非素系ガスを含むガス雰囲気中にて加熱する非素添加処理により非素を含んだ光ファイバ用母材とする方法において、上記ガラス微粒子体を予め石英炉心管中で脱水し、しかる後に該ガラス微粒子体をSiCをコーティングした高純度カーボン炉心管又は高純度SiC炉心管中で非素添加処理するこ

とを特徴とする光ファイバ用ガラス母材の製造方法である。

（作用）

以下、図面を参照して本発明を説明する。第1図は本発明の実施態様を説明する概略図であって、回転かつ上下動可能な軸2に取り付けられている多孔質ガラス母材1は、予め石英炉心管中でC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガス等の脱水剤を含む雰囲気中で1100℃以下に加熱することにより脱水処理しておく。15が炉3内に内装されたSiCをコーティングした高純度カーボン炉心管又は高純度SiC炉心管である。8は上記炉心管15内にガス（He、SiF<sub>4</sub>、O<sub>2</sub>等）を供給するために、炉心管8の下端に設けられたガス導入口である。非素添加処理の条件として一例を挙げると非素添加用ガスとしてSiF<sub>4</sub>、SiF<sub>3</sub>等の非素系ガスを含む雰囲気中で温度1200～1400℃程度に加熱する等である。非素添加処理後の透明化はHe雰囲気中で1500～1850℃程度に加熱して行なうことができる。

尚、カーボン炉表面のSiCコーティングは、通

常のCVD法或いはプラズマCVD法により行う。このときのSiの原料としては例えばSiCl<sub>4</sub>、SiH<sub>4</sub>、SiHCl<sub>3</sub>等を、またCの原料としては例えばC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>等を使用する。蒸着温度は、通常のCVD法の場合は1000℃～1600℃程度、プラズマCVD法では700～1000℃程度である。

本発明の作用の第1としては、非素添加処理用の高温炉の炉心管の基材として、SiCをコーティングしたカーボン又はSiCを使用しているため、高温に保持した場合に炉心管が劣化することがない。そのため、昇降温の速さに注意さえすれば、何回でも昇降温して使用することが可能となる。

第2に、少なくとも基材表面はSiCであるため、炉心管基材の酸化消耗が加く、ガス透過性も加いことから、雰囲気ガスが系外に漏れることはなく、カーボン又はSiC中の不純物が光ファイバ用母材中に混入することもない。

しかしながら、SiC材質の特性として、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスにより変色、劣化してしまう問題がある。本発明では多孔質母材の脱水処理工程は、石英炉心管

で行なうことで、上記問題を解消した。該脱水処理温度は1000℃～1100℃以下で行なうことが好ましく、このような条件では石英が失透したり変形・劣化してしまう問題はなく、昇降温も可能となるため、石英炉心管の長寿命化が図れる。

本発明の出発材とするガラス微粒子体（多孔質母材）の製法は、例えば第4図(a)に示すように、石英製同心多頭管バーナー43を用いて、 $O_2$ 、 $H_2$ と原料ガスとしてのSiC $\ell_1$ 又はSiC $\ell_2$ とドーパント化合物例えばGeC $\ell_1$ 等との混合ガスを、不活性ガス例えばAr、He等をキャリアーガスとして微水素炎44の中心に送り込み、火炎加水分解反応により生成するガラス微粒子を回転する軸（シードロッド）42の先端から軸方向に堆積させて、ガラス微粒子体41を得ることにより、多孔質母材ロッドを製造できる。また、第4図(b)に示すようにバーナー43をトラバースさせながら回転する中心部材42の外周にガラス微粒子体41を堆積させた後、中心部材42を除去するとパイプ状の多孔質母材を得られる。中心部材42はコア用ガラスロッドでもよく、

温度1370℃、雰囲気SiF $_4$ /He=3%、下降速度3mm/分にて行った。続いて同一炉にて、1800℃にて昇温し、He雰囲気、下降速度5mm/分にて透明ガラス化した。焼結体外径80mmφ、長さ300mmである。屈折率差 $\Delta n = (n(SiO_2) - n(F)) / n(SiO_2)$ は、-0.34%であった。

上記で得られたガラス母材を用いて、純粋石英コア・シングルモードファイバを作製し、伝送損失を評価したところ、波長1.3μm、1.55μmでの伝送損失はそれぞれ0.31dB/km、0.17dB/kmの特性が得られ、不純物の存在も認められずHe試験（100℃×20時間）後も異常ピークは認められなかった。また、石英炉心管についても昇降温を繰り返したが、破損しなかった。

第3図に本実施例に係る上記シングルモードファイバの構造と屈折率分布を示した。同図の横軸はファイバの径方向長さ（μm）、縦軸は屈折率差である。

#### 実施例2

予め石英炉心管にて脱水処理を施したガラス微

この場合には中心部材を除去する必要はない。また、以上の方法でバーナーは複数本使用してもよい。

本発明の方法を適用するガラス微粒子体の組成については、特に制限されるところはない。

#### 〔実施例〕

##### 実施例1

予め石英炉心管で脱水処理を施したSiO $_2$ を主成分とするガラス微粒子体を、第1図の装置を用いて本発明によりフッ素添加処理した。詳細は以下の通りである。

ガラス微粒子体は直径140mmφ、長さ500mmであり、VAD法で製造したものである。該多孔質母材を第2図に示す石英炉心管中に挿入し、温度1000℃、雰囲気C $\ell_1$ /He=5%、下降速度5mm/分にて脱水処理した。脱水処理の後、取り出した多孔質母材の直径、長さは処理前と同じであった。以上のようにして脱水処理した多孔質母材をSiCをコーティングした高純度カーボン炉心管中に挿入した（第1図）。フッ素添加処理は、

粒子体をフッ素添加処理した。このときの母材径、温度条件、ガス条件等はすべて実施例1と同じにした。

上記で得られた母材を用いて純粋石英コア・シングルモードファイバを作製したところ、波長1.3μm、1.55μmにおける伝送損失は、それぞれ0.31dB/km、0.17dB/kmであり、不純物の存在も認められなかった。また、He試験（100℃×20時間）後も異常ピークは認められなかった。

#### 比較例1

実施例1と同様に予め石英炉心管にて脱水処理を施したガラス微粒子体を、1ppmの屑を含みかつカーボン層を有しない石英ガラスからなる石英炉心管を使用した以外は、実施例1と全く同条件でフッ素添加処理して、実施例1と同様にファイバを製造した。

得られたファイバの残留水分は0.01ppmであった。また屑に由来する吸収が1.30μm近傍まで存在したが、この値は従前の吸収に比べると充分低く、その吸収量は0.8μmの波長で2～3dB/km

であった。しかしながら、炉心管の内壁は著しくエッチングされており、耐蝕性の上で問題のあることが判明した。

#### 比較例2（石英炉心管の耐熱性）

カーボン炉心管の代わりに石英炉心管を用いた以外は実施例1の方法を繰り返して行ったところ、石英炉心管が透明化時に引き伸びてしまい、再使用が不可能となった。

#### 比較例3（石英炉心管のエッチング）

比較例2でSiF<sub>4</sub>の代わりにSF<sub>6</sub>を用いたところ、石英ガラス炉心管が著しくエッチングされ、ヒータ近傍の炉壁にピンホールが生じた。また、得られたガラス母材には数ppmという大量の水分が存在していた。もちろん、炉心管の引き伸びも著しく、再使用は不可能であった。

以上の実施例、比較例の結果をみれば、本発明により炉心管の損傷なく、高品質な光ファイバ用母材を製造できることが明らかである。なお、以上はゾーン炉の炉心管を例に挙げて説明したが、本発明は均熱炉炉心管に適用しても有効であるこ

とは、勿論である。また、本発明の効果は、本発明に係る炉心管のSiC表面を酸化させた状態で使用しても損なわれるものではない。

#### （発明の効果）

以上の説明及び実施例の結果から明らかなように、本発明の光ファイバ用ガラス母材の製造方法は、非常低加処理用高温炉炉心管としてSiCをコーティングした高純度カーボン炉心管又は高純度SiC炉心管を使用することと、脱水処理は石英炉心管を用いて行なうことによって、従来の石英炉心管の寿命も長く、しかも、高温炉として使用する炉心管（SiCをコーティングしたカーボン製又はSiC製）の寿命は顕著に長くなり、生産性コストの上昇を防止でき、光ファイバ用ガラス母材の価格を低減できる産業上有利な方法である。

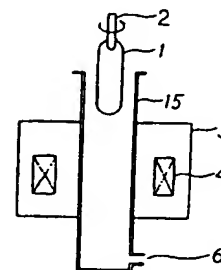
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施態様を説明する概略図、第2図は従来法を説明する概略図、第3図は本発明の実施例で作製した光ファイバ用ガラス母材から得たシングルモードファイバの構造と屈折率

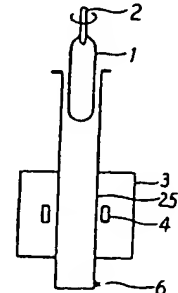
分布を示す図で、第4図(a)及び(b)は各々本発明に係るガラス微粒子体の製法の具体例を説明する図である。

1はSiO<sub>2</sub>を主成分とするガラス母材、2は回転及び上下動可能な軸、3は電気炉、4は発熱体、6はガス導入口、15は本発明に係る炉心管、25は石英製の炉心管、41はガラス微粒子体、42は回転する軸又は中心部材、43はバーナー、44は酸水素炎を表す。

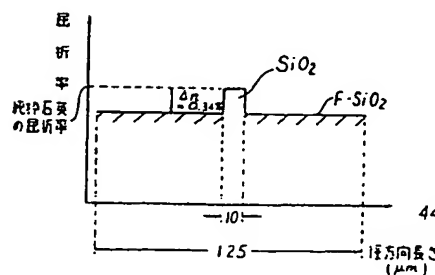
第1図



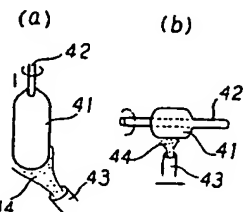
第2図



第3図



第4図



代理人 内 田 明  
代理人 萩 原 亮 一  
代理人 安 西 司 夫  
代理人 平 石 利 子

第1頁の続き

⑦発 明 者

京 藤

倫 久

神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内